

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-227171

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 07-339899

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 05.12.1995

(72)Inventor : INABA KOJI
ISHIYAMA TAKAO
NAKAMURA TATSUYA
CHIBA TATSUHIKO

(30)Priority

Priority number : 06329298 Priority date : 05.12.1994 Priority country : JP

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner excellent in transferability and cleanability, less liable to the deterioration of additives and excellent in durability after use in repeated many times.

CONSTITUTION: This toner consists essentially of toner particles having 1-9 μ m wt. average particle diameter, inorg. fine powder made hydrophobic and having 10-90nm average particle diameter and fine silicon compd. powder made hydrophobic. The average particle diameter of the silicon compd. powder is 30-120nm and the powder contains silicon compd. particles each having 5-30nm particle diameter by 15-45% by number, silicon compd. particles each having 30-60nm particle diameter by 30-70% by number and silicon compd. particles each having \geq 60nm particle diameter by 5-45% by number.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3323722

[Date of registration] 28.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-227171

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/087			G 0 3 G 9/08	3 7 5 3 6 5 3 7 1 3 7 4
審査請求 未請求 請求項の数23 F D (全 27 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-339899	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月5日	(72) 発明者	稲葉 功二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-329298	(72) 発明者	石山 孝雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)12月5日	(72) 発明者	中村 達哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 転写性及びクリーニング性に優れ、さらに、外添剤の劣化の少ない多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 (a) 重量平均粒径1～9 μmのトナー粒子と、(b) 平均粒径10～90 nmの疎水化された無機微粉末と、(c) 疎水化されたケイ素化合物微粉末とを少なくとも有する静電荷像現像用トナーであり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、平均粒径が30～120 nmであり、粒径5～30 nmのケイ素化合物粒子を15～45個数%含有し、粒径30～60 nmのケイ素化合物粒子を30～70個数%含有し、粒径60 nm以上のケイ素化合物粒子を5～45個数%含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナー粒子と、(b) 平均粒径 $10 \sim 90 \text{nm}$ の疎水化された無機微粉末と、(c) 疎水化されたケイ素化合物微粉末とを少なくとも有する静電荷像現像用トナーであり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、平均粒径が $30 \sim 120 \text{nm}$ であり、粒径 $5 \sim 30 \text{nm}$ のケイ素化合物粒子を $15 \sim 45$ 個数%含有し、粒径 $30 \sim 60 \text{nm}$ のケイ素化合物粒子を $30 \sim 70$ 個数%含有し、粒径 60nm 以上のケイ素化合物粒子を $5 \sim 45$ 個数%含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 150$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 140$ である請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 140$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 130$ である請求項 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 130$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 125$ である請求項 3 に記載のトナー。

【請求項 5】 トナー粒子は、重量平均粒径 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ を有する請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 疎水化されている無機微粉末は、平均粒径 $20 \sim 80 \text{nm}$ を有する請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 疎水化されている無機微粉末は、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム及びフッ化カーボンからなるグループから選択される材料から形成されている微粉末である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 疎水化されている無機微粉末は、疎水化されている酸化チタン微粉末である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 トナー粒子は、重合性単量体、離型剤及び着色剤を少なくとも含有している重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することによって得られたトナー粒子を有する請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 トナー粒子は、結着樹脂、離型剤及び着色剤を少なくとも含有している請求項 9 に記載のトナー。

【請求項 11】 トナー粒子は、結着樹脂 100 重量部に対して離型剤 $10 \sim 40$ 重量部を含有している請求項 9 又は 10 に記載のトナー。

【請求項 12】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 150$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 140$ である請求項 11 に記載のトナー。

【請求項 13】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 140$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 13$

0 である請求項 12 に記載のトナー。

【請求項 14】 トナー粒子は、形状係数 $SF-1$ が $100 \sim 130$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 125$ である請求項 13 に記載のトナー。

【請求項 15】 トナー粒子は、重量平均粒径が $2 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、疎水化されている無機微粉末は、平均粒径が $20 \sim 80 \text{nm}$ である請求項 9 乃至 14 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 16】 トナー粒子 100 重量部に対して、疎水化されている無機微粉末が $0.05 \sim 3.5$ 重量部含有され、疎水化されているケイ素化合物微粉末が $0.05 \sim 1.5$ 重量部含有されている請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 17】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、疎水化されているシリカ微粉末又はシリコーン樹脂微粉末である請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 18】 離型剤は、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、長鎖アルキルアルコール、アミドワックス、エステルワックス及びポリメチレンワックスからなるグループから選択される化合物である請求項 9 乃至 17 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 19】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、粒径 $30 \sim 60 \text{nm}$ の粒子が $45 \sim 70$ 個数%含有されている請求項 1 乃至 18 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 20】 疎水化されているケイ素化合物微粉末は、粒径 $30 \sim 60 \text{nm}$ の粒子が $50 \sim 70$ 個数%含有されている請求項 19 に記載のトナー。

【請求項 21】 疎水化された無機微粉末は、摩擦帯電量の絶対値が 45mC/kg 以下であり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、摩擦帯電量の絶対値が $50 \sim 300 \text{mC/kg}$ である請求項 1 乃至 20 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 22】 疎水化された無機微粉末は、摩擦帯電量の絶対値が 30mC/kg 以下であり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、摩擦帯電量の絶対値が $70 \sim 250 \text{mC/kg}$ である請求項 21 に記載のトナー。

【請求項 23】 疎水化された無機微粉末は、疎水化度が $20 \sim 80\%$ であり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、疎水化度が $30 \sim 80\%$ である請求項 1 乃至 22 のいずれかに記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法又は静電記録法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法としては米国特許第 2,297,691 号明細書、特公昭 42-23910 号公報及

び特公昭 43-24748 号公報等に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、その後上述の工程が繰り返される。クリーニング手段としては、構成において簡単で且つ小型であり、コスト面からも有利であるという理由から、ゴム弾性材からなるクリーニングブレードを感光体に圧接させる構成のブレードクリーニング手段が広く使用されている。

【0003】近年、このような画像形成装置は、オリジナル原稿を複写するための事務用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】レーザービームプリンターに代表されるプリンター分野以外にも、普通紙ファックスへの展開も急激に発展をとげつつある。

【0005】そのため、小型、軽量、そして高画質、高信頼性が要望される。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が要望されている。

【0006】高画質化を達成する手段のひとつとして、トナーの粒径を小さくする方法もあるが、トナーの小粒径化に伴い、感光体とクリーニングブレードとの間でトナーのすりぬけが生じやすく、クリーニング不良が生じやすくなる。そのため、感光体とクリーニングブレードとの接触圧力を高めたり、クリーニング部材の変更による感光体との摩擦係数をあげるなどの手法があるが、これら手法では、クリーニングブレードのエッジ部が破損したり、クリーニングブレードが感光体の運動方向に対して対向して配置された場合には、ブレードめくれが生じやすい。更に多数枚耐久に伴い、感光体表面に傷が生じたりフィリングが発生したり、これに起因して画質が劣化するなどの現象が発生しやすい。

【0007】高画質化のための小粒径化と高信頼性のためのクリーニング性との両立がトナーに望まれている。

【0008】さらに、小粒径のトナーは、摩擦帯電量が大きく転写されにくいことから、感光体表面から転写材へのトナー画像の転写性の向上又は感光体表面から中間転写材への転写及び中間転写体から転写材への転写工程におけるトナー画像の転写性への向上が、画質向上及びクリーニング工程の負荷の軽減に重要である。

【0009】特開昭 60-32060 号公報（対応米国特許 No. 4, 626, 487）に、BET 比表面積の大きい無機微粉末と、BET 比表面積の小さい無機微粉末とをトナー粒子と混合して使用することが提案されている。しかしながら、トナーの小粒径化にともない、転

写性及びクリーニング性に、より優れているトナーが待望されているものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解消した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0011】本発明の目的は、多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0012】本発明の目的は、転写効率の高い静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0013】本発明の目的は、クリーニング性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0014】本発明の目的は、多数枚耐久時における外添剤の劣化の少ない静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) 重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナー粒子と、(b) 平均粒径 $10 \sim 90 \text{ nm}$ の疎水化された無機微粉末と、(c) 疎水化されたケイ素化合物微粉末とを少なくとも有する静電荷像現像用トナーであり、疎水化されたケイ素化合物微粉末は、平均粒径が $30 \sim 120 \text{ nm}$ であり、粒径 $5 \sim 30 \text{ nm}$ のケイ素化合物粒子を $15 \sim 45$ 個数% 含有し、粒径 $30 \sim 60 \text{ nm}$ のケイ素化合物粒子を $30 \sim 70$ 個数% 含有し、粒径 60 nm 以上のケイ素化合物粒子を $5 \sim 45$ 個数% 含有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0016】

【発明の実施の形態】画質を向上させる手段としてトナー粒子を小さくする方法があるが、トナー粒子が小粒径化し平均粒径が小さくなると、平均粒径の大きいトナー粒子と比較して流動性が低下し、また、転写工程における転写率も低下する傾向にある。そのため、平均粒径の小さいトナー粒子の流動性を向上させるためにシリカ微粉末の如き流動性向上剤が使用されるが、多数枚耐久時において流動性向上剤がトナー粒子表面に埋没して流動性が低下したトナー粒子が消費されずに現像器内に蓄積され、結果としてトナーの品質が低下する傾向にある。さらに、平均粒径の小さいトナー粒子はクリーニング工程において、クリーニングブレード又はクリーニングローラの如きクリーニング部材による感光体の如き静電像保持体からの除去を長期にわたって良好に行うことが困難であり、クリーニング不良が発生しやすくなる。

【0017】本発明においては、重量平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ のトナー粒子に、流動性向上剤として平均粒径 $10 \sim 90 \text{ nm}$ の疎水化された無機微粉末を添加し、さらに、疎水化された無機微粉末の添加効果を長期にわたって維持するために、平均粒径が $30 \sim 120 \text{ nm}$ であり、粒径 $5 \sim 30 \text{ nm}$ のケイ素化合物粒子を $15 \sim 45$ 個数% 含有し、粒径 $30 \sim 60 \text{ nm}$ のケイ素化合物粒子を 30

～70個数%含有し、粒径60nm以上のケイ素化合物粒子を5～45個数%含有している粒度分布の広い疎水化されたケイ素化合物微粉末をさらに添加している。

【0018】本発明に使用するトナー粒子は、高画質化のため、アナログ潜像又は微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は、重量平均径が1～9 μ m（好ましくは、2 μ m～8 μ m）である。さらに、トナー粒子は個数分布における変動係数（A）が35%以下であることが好ましい。重量平均径が1 μ m未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体の如き静電像保持体や中間転写体上に転写残のトナー粒子が多く、さらに、カブリ、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすく本発明で使用するトナーとして好ましくない。トナー粒子の重量平均径が9 μ mを超える場合には、感光体表面、中間転写材等の部材への融着が起きやすい。トナー粒子の個数分布における変動係数が35%を超えると更にその傾向が強まる。

【0019】トナー粒子の粒度分布は種々の方法によって測定できる。本発明においてはコールターカウンターを用いて行った。

【0020】例えば、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）又はコールターマルチサイザー（コールター社）を用い、個数分布及び体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を持続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製する。例えばISOTON II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして例えば100 μ アパチャー、又は、50 μ アパチャーを用い、個数を基準として2～40 μ （又は1～20 μ ）の粒子の粒度分布を測定して、それから本発明に係るところの値を求める。

【0021】トナー粒子の個数分布における変動係数Aは下記式から算出される。

$$【0022】変動係数A = [S/D_1] \times 100$$

[式中、Sは、トナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D₁は、トナー粒子の個数平均粒径（ μ m）を示す。]

【0023】本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレンー（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。重合法により直接トナー粒子を得る方法においては、それらを形成するための単量体が用いられる。具体的にはスチレン；o

（mー，pー）ーメチルスチレン，m（pー）ーエチルスチレンの如きスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル，（メタ）アクリル酸エチル，（メタ）アクリル酸プロピル，（メタ）アクリル酸ブチル，（メタ）アクリル酸オクチル，（メタ）アクリル酸ドデシル，（メタ）アクリル酸ステアシル，（メタ）アクリル酸ベヘニル，（メタ）アクリル酸2ーエチルヘキシル，（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル，（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン，イソプレン，シクロヘキセン，（メタ）アクリロニトリル，アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独、または、一般的には出版物ポリマーハンドブック第2版III-P139～192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（T_g）が、40～75℃を示すように単量体を適宜混合して用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合にはトナーの保存安定性や耐久安定性の面から問題が生じやすく、一方75℃を超える場合はトナーの定着点の上昇をもたらす。特にフルカラー画像を形成するためのカラートナーの場合においては各色トナーの定着時の混色性が低下し色再現性に乏しく、更にOHP画像の透明性が低下するため好ましくない。

【0024】結着樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される。コアーシエル構造を有するトナーの場合、具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめて抽出物を得、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解しない有機溶剤（例えばクロロホルム等）を抽出物に加え十分洗浄を行った後、残留物をテトラヒドロフラン（THF）に溶解した溶液をポア径が0.3 μ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプル（THF溶液）をウォーターズ社製150Cを用いて測定する。カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量（M_n）は、5000～1,000,000,000が好ましく、重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）は、2～100を示す結着樹脂が本発明には好ましい。

【0025】本発明に用いられる着色剤は、以下に示すイエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤が挙げられ、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体または以下に示すイエロー着色剤／マゼンタ着色剤／シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

【0026】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、

アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0027】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.

I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0028】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0029】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂成分100重量部に対し1～20重量部使用するのが好ましい。

【0030】黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部に対し40～150重量部使用するのが好ましい。

【0031】本発明に用いられる荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。無色でトナーの帯電スピードを速くし且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に、トナー粒子を直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系分散媒体への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物；スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物；ホウ素化合物；尿素化合物；ケイ素化合物；カリウムアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として、四級アンモニウム塩；該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物；グアニジン化合物；イミダゾール化合物等が挙げられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し0.5～10重量部使用することが好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合には、キャリアーとの摩擦帯電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においては、

ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0032】トナーの定着性及び耐オフセット性を向上させるために、離型剤をトナー粒子に添加することが好ましい。離型剤としては、軟化点が40～150℃を有する低軟化点化合物が好ましく、さらに、ASTM D3418-8に準拠し測定されたDSC曲線における主体吸熱極大ピーク値（融点）が、30～120℃（より好ましくは40～90℃）の範囲にある化合物が好ましい。極大ピーク値が30℃未満であると離型剤の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が弱くなり好ましくない。一方極大ピーク値が、120℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化させることが困難となり混色性低下の点から好ましくない。更に直接重合法によりトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で造粒、重合を行うため、吸熱極大ピーク値の温度が高いと主に造粒中に離型剤が析出してくるので好ましくない。

【0033】離型剤の極大ピーク値の温度（融点）の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0034】離型剤としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュアトロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、長鎖アルキルアルコール、エステルワックス及びこれらの誘導体（例えばこれらのグラフト化合物又はブロック化合物等）が挙げられる。

【0035】さらに、フルカラー複写機に搭載されるトナーとしては、定着工程で各カラートナーが十分混色することが必要で、このことにより色再現性の向上やOHP画像の透明性が重要であり、黒トナーと較べカラートナーは、一般的にシャープメルトで低分子量の樹脂を使用することが好ましい。通常の黒トナーには、定着時の耐高温オフセット性を向上させるためにポリエチレンワックスやポリプロピレンワックスに代表される比較的結晶性の高い離型剤が用いられている。しかしながら、フルカラートナーにおいては、この離型剤の結晶性のためOHPのトナー画像は、出力した際透明性が阻害される。このため、通常カラートナー構成成分として離型剤を添加せずに加熱定着ローラヘシリコンオイル等を均一塗布せしめることで、結果的に耐高温オフセット性の向上を図っている。しかしながら、このようにして得られたトナー定着像を有する転写材は、その表面に余分なシリコンオイル等が付着しているため、ユーザーが使用する際不快感を生じ好ましくない。

【0036】したがって、離型剤としては、カラートナーの場合、OHPの透明性を阻害せず、耐高温オフセット性を有する炭素数10個以上（好ましくは18個以上）の長鎖アルキル基を1つ以上（好ましくは2個以上）有するエステルワックスが好ましい。

【0037】近年フルカラー両面画像の必要性も増してきており、両面画像を形成せしめる際には、最初に表面に形成されたトナー像を有する転写紙が次に裏面に画像を形成する時にも定着器の加熱部を再度通過するので、よりトナーの耐高温オフセット性を十分に考慮する必要がある。その為にも本発明においては、離型剤を添加することが好ましい。具体的には、離型剤を結着樹脂100重量部に対し5～40重量部、より好ましくは、10～40重量部使用することが好ましい。5重量部未満の添加では耐高温オフセット性が低下し、更に両面画像の定着時において裏面の画像がオフセット現象を示す傾向がある。40重量部を超える場合は、トナーの製造時に、たとえば粉砕法による製造において装置内においても造粒時にトナー粒子同士の合が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすい。

【0038】本発明に使用するトナー粒子を製造する方法としては、樹脂、低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤等を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉砕化せしめた後（必要により、トナー粒子の平滑化及び球形化の工程を付加）、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめトナーにする粉砕方法によるトナーの製造方法の他に、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0039】本発明において、トナーの転写性をより向上させるために、トナー粒子は、形状係数SF-1が好ましくは100～150（より好ましくは100～140、さらに好ましくは100～130）であり、形状係数SF-2が好ましくは100～140（より好ましくは100～130、さらに好ましくは100～125）であることが好ましい。トナー粒子の形状係数SF-1及びSF-2が100に近づくと、トナー粒子に外添されている添加剤は、トナー粒子表面に埋没されやすく、添加効果が低下しやすいが、本発明の如く、特定な粒度

分布を有する疎水化されたケイ素化合物微粉末を外添することによって、トナー粒子に外添されている流動性向上剤等の添加剤の劣化を良好に抑制することが可能である。

【0040】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立製作所製FE-SEM（S-800）を用いた倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置（Luzex III）を導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0041】

【数1】

$$\text{形状係数(SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

【0042】〔式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。〕

【0043】さらに、形状係数SF-2は、下記式より算出して得られた値をいう。

【0044】

【数2】

$$\text{形状係数(SF-2)} = \frac{(\text{PERI})^2}{\text{AREA}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0045】〔式中、PERIは、トナー粒子の周長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す。〕

【0046】図8（A）に示す如く、形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合を示し、図8（B）に示す如く、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合を示す。

【0047】溶融混練-粉砕法で生成されるトナー粒子は、不定型であり、通常、トナー粒子の形状係数SF-1は150を超えており、また、形状係数SF-2は140を超えている。

【0048】複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合においては、白黒複写機に用いられる一色の黒トナーの場合と比較し感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させることが困難である。更に通常の変形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び／又は、感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して転写効率が悪化しやすい。フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0049】トナー粒子の形状係数SF-1が150を超える場合、球形から離れて不定形に近づき、静電像保

持体から転写材又は中間転写体への転写時におけるトナー像の転写効率の低下が認められ、さらに、中間転写体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下も認められる。トナー像の転写効率を高めるためには、トナー粒子の形状係数SF-1は、好ましくは100～140、さらに好ましくは100～130が良い。さらに、トナー粒子の形状係数SF-2が140を超える場合、トナー粒子の表面が滑らかではなく、多数の凹凸をトナー粒子が有しており、静電像保持体から転写材又は中間転写体への転写時及び中間転写体から転写材への転写時に転写効率が低下する傾向にある。

【0050】トナーの転写効率をより高めるためには、SF-2が好ましくは、100～140、より好ましくは100～130、さらに好ましくは、100～125が良い。トナー像の転写効率を高めるためには、上述の如く、トナー粒子の球形度が高く、トナー粒子表面の凹凸の度合いが低いことが好ましいから、トナー粒子はSF-1が100～125（より好ましくは、100～110）であり、且つSF-2が100～130（より好ま*

$$\text{転写率A} = \frac{(\text{中間転写体上から採取したトナー像の画像濃度})}{(\text{静電像保持体上から採取したトナー像の画像濃度})} \times 100$$

【0055】次に、中間転写体から転写材への転写率B（%）は同様に以下のように算出する。

$$\text{転写率B} = \frac{(\text{転写材上から採取したトナー像の画像濃度})}{(\text{中間転写体上から採取したトナー像の画像濃度})} \times 100$$

【0057】総合的転写率Cは、以下の如くして算出する。

【0058】

総合的転写率C = (転写率A) × (転写率B)

【0059】粉砕法を用いトナーを製造する方法においては、ルーゼックスで測定したトナーの形状係数であるSF-1を100～150の範囲に納めることが困難であり、熔融スプレー法においては、SF-1値を所定の範囲に納めることが出来ても、得られたトナーの粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。ソープフリー重合に代表される乳化重合方法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や重合開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を悪化させやすい。

【0060】本発明においてはトナーの形状係数SF-1値を100～150にコントロールでき、比較的容易に粒度分布がシャープで4～8μm粒径の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合方法が特に好ましい。さらに、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

*しくは、100～125）であるのが良い。

【0051】転写効率は、例えば以下の如くして測定される。

【0052】静電像保持体から中間転写体へのトナー像の転写率は、静電像保持体上に形成されたトナー像（画像濃度約1.5）を透明な粘着テープで採取し、その画像濃度をマクベス濃度計又はカラー反射濃度計（例えばColor reflection densitometer X-RITE 404A manufactured by X-Rite Co.）で測定する。次に、再度トナー像を静電像保持体上に形成し、トナー像を中間転写体へ転写し、静電像保持体上の採取したトナー像に対応する中間転写体上のトナー像を透明な粘着テープで採取し、同様にその画像濃度を測定する。

【0053】静電像保持体から中間転写体への転写率A（%）は以下の如く算出する。

【0054】

【数3】

※【0056】

※【数4】

【0061】本発明に用いられるより好ましいトナーは、ルーゼックスで測定したトナーの形状係数SF-1が100～150（より好ましくは、100～140、さらに好ましくは100～130）で有り且つ、結着樹脂100重量部に対し離型剤を5～40重量部含有し、更に透過電子顕微鏡（TEM）を用いたトナー粒子の断面測定方法で離型剤が、外殻樹脂層（すなわち、結着樹脂）で内包化されたコア-シェル構造を有するものである。その様なトナーは、直接的に懸濁重合法により生成可能である。

【0062】定着性の観点から多量の離型剤をトナー粒子に含有せしめる場合、必然的に離型剤を外殻樹脂で内包化せしめる必要がある。内包化せしめない場合、トナー粒子は、粉砕工程において特殊な凍結粉砕を利用しないと十分な微粉砕化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、装置へのトナー融着も発生し好ましくない。冷凍粉砕においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナー粒子が吸湿した場合においては、トナー粒子の乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。離型剤を内包化せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より離型剤の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで離型剤を外殻樹脂で被覆したコア-シェル構造を有するトナー粒子を得ることができる。トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御

は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件（例えばローターの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や容器形状）又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

【0063】トナーの断層面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナーの断層形態を測定する。本発明においては、用いる離型剤と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を図9に示す。後記の実施例で得られたトナー粒子は、離型剤が外殻樹脂で内包化されていることが観測された。

【0064】本発明においては、トナー粒子内に離型剤を内包化せしめるため、モノマー組成物中に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、不飽和ポリエステル樹脂、飽和ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂又はビニル系単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成するビニル系単量体と架橋反応が起きフルカラー用トナーとしては、極めて高分子量になり、四色トナーの混色には不利となり好ましくない。

【0065】トナー粒子の製造方法として直接重合法を使用する場合には、重合開始剤として例えば、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。該重合開始剤の使用量は、目的とする重合度により変化するが一般的には重合性単量体に対し0.5～20重量%用いられる。重合開始剤の種類は、重合法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合して使用される。

【0066】重合度を制御するため公知の架橋剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いても良い。

【0067】トナー粒子の製法として分散安定剤を用い

た懸濁重合法を利用する場合、用いる分散安定剤としては、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物としては、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン等が挙げられる。これらを水相に分散させて使用できる。これら分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0068】分散安定剤として、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒体中にて該無機化合物の微粒子を生成しても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0069】これら分散安定剤の微細な分散の為に、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。これは上記分散安定剤の所期の作用を促進するためのものであり、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0070】本発明で使用するトナー粒子の製造方法として直接重合法を用いる場合においては、以下の如き製造方法が可能である。

【0071】重合性単量体中に、低軟化点物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度、攪拌時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行うのが良い。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明における画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を反応系から留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・濾過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒体として使用す

るのが好ましい。

【0072】トナー粒子が溶融混練-粉碎-分級法で生成される場合には、トナー粒子の形状係数SF-1及びSF-2を熱及び／又は機械的衝撃力によって、100に近づけることが好ましい。

【0073】前述の離型剤の溶解度パラメータ値(SP値)は、7.5～9.7の範囲であることが好ましい。SP値が7.5未満の値を示す離型剤は、用いるバインダー樹脂との相溶性が乏しく結果的にバインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複写時において離型剤の現像スリーブへの付着が生じやすく、トナーの帯電量が変化しやすくなる。更に地カブリ、トナー補給時の濃度変動も起こしやすい。SP値が9.7を超える離型剤を用いる場合には、トナーを長期保存化した際、トナー粒子同士のブロッキングが発生しやすい。更にバインダー樹脂との相溶性が良すぎるため定着時において定着部材とトナー定着像間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こしやすい。

【0074】SP値は、離型剤を構成する原子団の加成性を利用したFedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14(2)147(1974)]を用いて算出する方法が挙げられる。

【0075】離型剤の溶融粘度は、HAAKE社製VP-500にてコンプレート型ローター(PK-1)を用い130℃にて測定する方法において、130℃における溶融粘度は1～300cPsであることが好ましく、更に好ましくは3～50cPsを有する離型剤が特に好ましい。1cPsより低い溶融粘度を有する場合は、一成分現像方式でブレード等によりスリーブにトナー層を薄層コーティングする際、機械的なズリ力によりスリーブ汚染を招きやすい。二成分現像方法においてもキャリアーを用いトナーを現像する際においてトナーとキャリアー間のズリ力によりダメージを生じやすく、外添剤の埋没、トナー粒子破碎等が生じやすい。300cPsを超える溶融粘度を有する場合には、重合方法を用いてトナー粒子を製造する際、モノマー組成物の粘度が高すぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナー粒子を得ることが容易でなく、粒度分布の広いトナー粒子となりやすい。

【0076】離型剤の硬度は0.3～5.0の範囲が好ましく、更に好ましいビッカース硬度は0.5～3.0が特に有効である。

【0077】離型剤の硬度測定は、例えば島津ダイナミック超微小硬度計(DUH-200)を用いる測定法が挙げられる。測定条件は、ビッカース圧子を用い0.5g荷重下で9.67mg/秒の負荷速度にて10μm変位させた後、15秒保持させサンプル上に付いた打痕を解析することによりビッカース硬度を求める。サンプルは直径20mmφの金型を用い予め溶融したサンプルを5mm厚の円柱状に成型して用いる。

【0078】ビッカース硬度が0.3より低い離型剤を含有したトナー粒子は、多数枚複写において複写機のクリーニング部位で破碎されやすく、感光ドラム表面上にトナー融着を起こしやすく、画像上に黒筋が発生しやすい。さらに、画像サンプルを多重枚重ねて保存した際、裏面に定着トナー像が発生しやすく好ましくない。ビッカース硬度が5.0を超える離型剤を含有したトナー粒子は、加熱定着時に用いる定着器に必要以上の加圧力を必要とし、好ましくない。

【0079】次に、トナー粒子の流動性向上剤としての機能を有する平均粒径10～90nmの疎水化された無機微粉末について説明する。

【0080】疎水化された無機微粉末の母体としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウムの如き金属酸化合物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化ケイ素の如き炭化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの如き金属塩；フッ化カーボンなどが挙げられる。このうち、酸化チタンがより好ましいものであり、該酸化チタンの製造法としては、チタンハロゲン化合物やチタンアルコキシドを気相酸化する方法などが挙げられる。酸化チタンは、結晶性(アナターゼ型、ルチル型)、非結晶性のどちらでも良い。

【0081】無機微粉末の疎水化処理法としては、湿式法又は乾式法のいずれでも良い。

【0082】疎水化剤としては、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコアルミニウム系カップリング剤、シリコーンオイルが挙げられる。特に好ましく用いられるのは、シランカップリング剤であり、一般式

R_nSiY_{3-n} [式中、Rはアルコキシ基を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、mは1～3の整数を示し、nは1～3の整数を示す。]

n: 1～3の整数

で表わされるものが挙げられる。シランカップリング剤の中でも特に、モノアルキルトリアルコキシシランカップリング剤が好ましい。

【0083】シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピル

トリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0084】疎水化剤の処理量は、無機微粉末100重量部に対して、1～50重量部、より好ましくは3～40重量部が好ましい。処理量が1重量部未満では疎水化の効果が少なく、高湿下において帯電のリークが早く、トナーの帯電安定性が低下する。処理量が50重量部を超えると、疎水性が高くなりすぎて、低湿下でトナーの帯電量が過剰になりやすい。また、粗大な二次粒子の発生をも助長し、流動性向上効果が低下しやすい。

【0085】疎水化された無機微粉末の平均粒径は、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製）により無機微粉末の5万倍の写真を撮り、LUZEX I II（ニレコ社製）により粒径5nm以上の100個以上の粒子の直径を測定し、平均値を求める。

【0086】疎水化された無機微粉末は、疎水化度が20～80%（より好ましくは35～80%）が良い。疎水化度は、供試微粉末0.2gを三角フラスコ中の水50ml中に添加し、メタノールをビューレットから微粉末の全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネティックスターラーで常時攪拌する。その終点は、微粉末の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノール及び水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0087】疎水化度が20%未満の場合には、高湿下での長期放置により、トナーの帯電量が低下しやすい。疎水化度が80%を超えると、微粉末自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として、低湿下でトナーがチャージアップしやすくなる。

【0088】疎水化された無機微粉末は、鉄粉キャリアを用いて測定した摩擦帯電量の絶対値が45mC/kg以下（より好ましくは、30mC/kg以下）であることが、小粒径トナーの帯電量の安定性の点で好ましい。

【0089】疎水化された無機微粉末の摩擦帯電量は、疎水化された無機微粉末2重量部と鉄粉キャリア（例えば、パウダーテック株式会社製鉄粉キャリアEFV-200/300）98重量部とをポリエチレン容器に入れて300～400回振とう後、後述のトナーの摩擦帯電量の測定と同様にして測定される。

【0090】さらに、疎水化された無機微粉末は、窒素ガスを用いて測定したBET比表面積が100～300m²/gを有することが、トナー粒子の流動性を効率良く高める上で好ましい。

【0091】本発明における疎水化された無機微粉末はトナー粒子100重量部に対し、0.05～3.5重量部、より好ましくは0.1～2.0重量部使用することが好ましい。添加量が0.05重量部未満の場合には、

トナー粒子に対する流動性付与性が低下する。添加量が3.5重量部を超える場合には、トナー粒子から遊離したものがキャリアや現像スリーブの表面を汚染しやすく、結果としてトナーの帯電量の低下を招きやすい。

【0092】次に、上記疎水化された無機微粉末がトナー粒子表面に埋没するのを防止又は抑制するために使用される、疎水化されたケイ素化合物微粉末について説明する。

【0093】疎水化されているケイ素化合物微粉末の母体としては、シリカ微粉末又はシリコーン樹脂微粉末が好ましい。シリカ微粉末としては、シリカ以外の無機微粒子をコアとし、表面をシリカで構成した微粉体を使用しても良い。

【0094】シリカ微粉末の製造法としては、たとえばケイ素ハロゲン化合物の気相酸化やゾルゲル法が挙げられる。

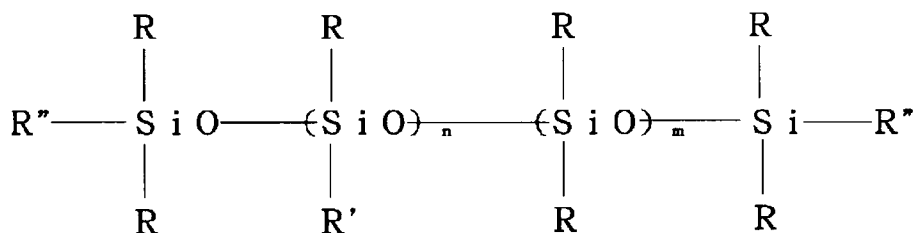
【0095】ケイ素化合物の疎水化には、疎水化剤としては、シランカップリング剤及びシリコーンオイルが好ましい。シランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 β -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0096】疎水化されたケイ素化合物微粉末にプラスの摩擦帯電特性を付与するために、含窒素シランカップリング剤を使用しても良い。含窒素シランカップリング剤としては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- γ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルベンジルアミン等が挙げられる。

【0097】シリコーンオイルとしては、次の式で示されるものが挙げられる。

【0098】

【化1】



【0099】〔式中、RはC₁₋₃ のアルキル基を示し、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニルの如きシリコンオイル変性基を示し、R'' はC₁₋₃ のアルキル基又はアルコキシ基を示す。〕

【0100】例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが挙げられる。上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50～100センチ*

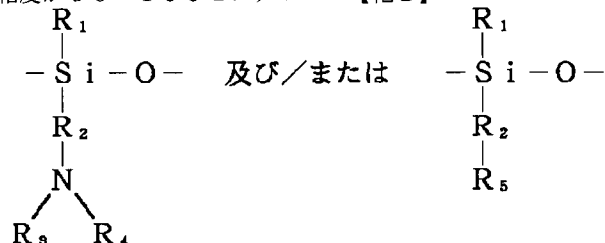
* ストックスのものが好ましく用いられる。

【0101】疎水化されたケイ素化合物微粉末に、疎水性とプラスの摩擦帯電特性を付与するために含窒素シリコンオイルを使用しても良い。

【0102】側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。

【0103】

【化2】



【0104】（式中、R₁は水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、R₂はアルキレン基またはフェニレン基を示し、R₃及びR₄は水素、アルキル基、またはアリール基を示し、R₅は含窒素複素環基を示す。）

【0105】尚、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

【0106】疎水化処理する場合の疎水化剤の使用量としては、ケイ素化合物微粉末100重量部に対して、1～50重量部、より好ましくは2～35重量部が好ましい。疎水化度は30～80%、より好ましくは35～75%が好ましい。

【0107】疎水化されているケイ素化合物微粉末は、トナー粒子の流動性を顕著に向上させるために使用される疎水化された無機微粉末がトナー粒子表面に埋没することを防止または抑制するために、通常使用されているシリカ微粉末よりも粒度分布が広く、粗い粒子を含むものが使用される。本発明に使用される疎水化されたケイ素化合物微粉末の例として、粗い粒子を含む疎水性シリカ微粉末（A）及び（B）の粒度分布を図1及び図2に示す。一方、通常流動性向上剤として使用される粒径30nm以上の粒子をほとんど含んでいない平均粒径の小さい疎水性シリカ微粉末（C）及び（D）の粒度分布を図3及び4に示す。

【0108】本発明に使用される疎水化されたケイ素化合物微粉末は、平均粒径が30～120nmであり、粒度分布が広く、粒径5～30nmのケイ素化合物粒子を15～45個数%（好ましくは、20～40個数%）含有し、粒径30～60nmのケイ素化合物粒子を30～70個数%（好ましくは45～70個数%、より好ましくは50～70個数%）含有し、粒径60nm以上のケイ素化合物粒子を5～45個数%（好ましくは、10～40個数%）含有している。

【0109】本発明における疎水化されたケイ素化合物の使用量は、トナー粒子100重量部に対し、0.05～3.5重量部が、より好ましくは0.1～2.0重量部が好ましい。

【0110】図1に示す疎水性シリカ微粉末（A）は、平均粒径が40nmであり、窒素ガスを用いて測定したBET比表面積が60m²/gであり、疎水化度が68%であり、摩擦帯電量が-170mC/kgであり、粒径5～30nmのシリカ粒子を28個数%含有し、粒径30～60nmのシリカ粒子を60.5個数%含有し、粒径60nm以上のシリカ粒子を11.5個数%含有している。

【0111】図2に示す疎水性シリカ微粉末（B）は、平均粒径が53nmであり、BET比表面積が50m²/gであり、疎水化度が65%であり、摩擦帯電量が-160mC/kgであり、粒径5～30nmのシリカ粒子を19個数%含有し、粒径30～60nmのシリカ粒

子を42個数%含有し、粒径60nm以上のシリカ粒子を39個数%含有している。

【0112】疎水性シリカ微粉末(A)及び(B)の如き疎水化されたケイ素化合物微粉末は、流動性向上剤がトナー粒子表面に埋没されるのを良好に防止し、さらに、転写工程でのトナー画像の転写率を高め、クリーニング工程での残留小粒径トナー粒子の静電像保持体からの除去を良好に行うことができる。上記効果は、ケイ素化合物微粉末が粒径の大きい粗粒子を含有しており、粗粒子はトナー粒子表面に埋没されにくく、粗粒子がスパーサとして機能するためと推察される。さらに、流動性向上剤よりも摩擦帯電量の絶対値が大きい疎水化されたケイ素化合物微粉末を使用する場合には、流動性向上剤よりもより密着してトナー粒子上に存在し、流動性向上剤のトナー粒子表面への埋没をさらに良好に防止し得る。

【0113】これに対し、図3に示す疎水性シリカ微粉末(C)は、平均粒径が16nmであり、BET比表面積が130m²/gであり、疎水化度が28%であり、摩擦帯電量が-200mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

【0114】さらに、図4に示す疎水性シリカ微粉末(D)は、平均粒径が12nmであり、BET比表面積が200m²/gであり、疎水化度が23%であり、摩擦帯電量が-210mC/kgであり、粒径5~30nmのシリカ粒子を100個数%含有している。

【0115】疎水性シリカ微粉末(C)及び(D)は、粒度分布がシャープであり、粗い粒子を含んでいない、流動性向上剤として使用されているものであるが、疎水性シリカ微粉末(C)及び(D)をトナー粒子に添加しても疎水化された無機微粉末のトナー粒子への埋没の防止効果は極めて少ないものである。

【0116】疎水化されたケイ素化合物微粉末は、流動性向上剤として機能する疎水化された無機微粉末のトナー粒子表面への埋没をより良好に防止するために、窒素ガスを用いて測定したBET比表面積が80m²/g以下(より好ましくは、70m²/g以下)であり、鉄粉キャリアに対する摩擦帯電量の絶対値が50~300mC/kg(より好ましくは、70~250mC/kg)が良い。

【0117】本発明における疎水化された無機微粉末と疎水化されたケイ素化合物微粉末との併用の効果は、トナー粒子の形状係数SF-1及びSF-2の値が100に近づく程、より顕著になる。

【0118】本発明のトナーは、通常一成分及び二成分系現像剤用として使用できる。一成分系現像剤として、磁性体をトナー粒子中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁

性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0119】二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造(たとえば表面凸凹性)をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉砕、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【0120】上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に樹脂粉体とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0121】キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂などが挙げられる。これらは単独或は複数で用いられる。

【0122】キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ(σ_{1000})は30乃至300emu/cm³であることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm³であることがよい。300emu/cm³より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm³未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0123】キャリア形状は丸さの度合いを示すSF1が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が250以下であることが好ましい。なお、SF-1、SF-2は以下の式にて定義され、ニレコ社製のLVZEX I I Iにて測定される。

【0124】

【数5】

23

$$SF-1 = \frac{(\text{キャリアの最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

24

$$SF-2 = \frac{(\text{キャリアの周辺長})^2}{\text{面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0125】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%～15重量%、好ましくは4重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0126】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0127】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図5に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電像保持体（例えば、感光体ドラム）3に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）1と感光体ドラム3の距離（S-D間距離）Bは100～1000μmであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100μmより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000μmを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0128】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0129】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0130】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0131】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界

に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0132】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ1上の磁気ブラシの感光体ドラム3との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材2と現像スリーブ1との距離Aを調整したり、現像スリーブ1と感光体ドラム3との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0133】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0134】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0135】静電像保持体3上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段23により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ26及び加圧ローラ25を有する加熱加圧定着手段によって定着される。静電像保持体3上の転写残トナーは、クリーニングブレードの如きクリーニング手段で静電像保持体3から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電像保持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【0136】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【0137】フルカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図6を参照しながら説明する。

【0138】図6に示されるカラー電子写真装置は、装置本体の右側から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系1と、装置本体の略中央部に、上記転写材搬送系Iを構成している転写ドラム315に近接して設けられている潜像形成部IIと、上記潜像形成部IIと近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）IIIとに大別される。

【0139】上記転写材搬送系Iは、以下の様な構成となっている。上記装置本体の右壁（図6右側）に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ302及び303が一部機外に突出して配設されている。該トレイ302及び303の略直上部には給紙用ローラ304及び305が配設され、これら給紙用ローラ304及び305と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム305とを連係するように、給紙用ローラ306及び給紙ガイド307及び308が設けられている。上記転写ドラム315の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラ309、グリップ310、転写材分離用帯電器311、分離爪312が順次配設されている。

【0140】上記転写ドラム315の内周側には転写帯電器313、転写材分離用帯電器314が配設されている。転写ドラム315の転写材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム315の右側上部には上記分離爪312と近接して搬送ベルト手段316が配設され、該搬送ベルト手段316の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置318が配設されている。該定着装置318よりもさらに搬送方向後流には装置本体301の外へと延在し、装置本体301に対して着脱自在な排出用トレイ317が配設されている。

【0141】次に、上記潜像形成部IIの構成を説明する。図6矢印方向に回転自在な潜像担持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）319が、外周面を上記転写ドラム315の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム319の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム319の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器320、クリーニング手段321及び一次帯電器323が順次配設され、さらに上記感光ドラム319の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき像露光手段324、及びミラーのごとき像露光反射手段325が配設されている。

【0142】上記回転式現像装置IIIの構成は以下のごとくである。上記感光ドラム319の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）326が配設され、該回転体326中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光ドラム319

の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置327Y、マゼンタ現像装置327M、シアン現像装置327C及びブラック現像装置327BKを有する。

【0143】上記したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム319が図6矢印方向に回転すると、該感光ドラム319は一次帯電器323によって帯電される。図6の装置においては、感光ドラム319の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130～250mm/sec）である。一次帯電器323による感光ドラム319に対する帯電が行われると、原稿328のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム319上に静電潜像が形成され、回転体326の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置327Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0144】給紙ガイド307、給紙ローラ306、給紙ガイド308を経由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリップ310により保持され、当接用ローラ309と該当接用ローラ309と対向している電極とによって静電的に転写ドラム315に巻き付けられる。転写ドラム315は、感光ドラム319と同期して図6矢印方向に回転しており、イエロー現像装置327Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム319の外周面と上記転写ドラム315の外周面とが当接している部位にて転写帯電器313によって転写材上に転写される。転写ドラム315はそのまま回転を継続し、次の色（図6においてはマゼンタ）の転写に備える。

【0145】感光ドラム319は、上記除電用帯電器320により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段321によってクリーニングされた後、再び一次帯電器323によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム319上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置327Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続いて、上述したごときプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色頭画像は各帯電器322及び314により除電され、上記グリップ310による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪312によって転写ドラム315より分離され、搬送ベルト316で定着装置318に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラーブ

ント画像が転写材の一方の面に形成される。

【0146】次に、図7を参照しながら、他の画像形成方法をより具体的に説明する。

【0147】図7に示す装置システムにおいて、現像器74-1、74-2、74-3、74-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラクトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方式等によって感光体71に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体71上に形成される。感光体71はa-Se、CdS、ZnO₂、OPC、a-Siの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体71は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0148】感光体71としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0149】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0150】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起りにくい。

【0151】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体71とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図7に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0152】帯電ローラ72は、中心の芯金72bとその外周を形成した導電性弾性層72aとを基本構成とするものである。帯電ローラ72は、感光体71面に押圧力をもって圧接され、感光体71の回転に伴い従動回転する。

【0153】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500g/cm²で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧=0.5～5kVpp、交流周波数=50Hz～5kHz、直流電圧=±0.2～±1.5kVであり、直流電圧を用いた時には、直流電圧=±0.2～±5kVである。

【0154】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0155】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電

ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。感光体上のトナー像は、電圧（例えば、±0.1～±5kV）が印加されている中間転写体5に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレード78を有するクリーニング手段79でクリーニングされる。

【0156】中間転写体75は、パイプ状の導電性芯金75bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層75aからなる。芯金75bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0157】中抵抗の弾性体層75aは、シリコンゴム、テフロンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を10⁵～10¹¹Ω・cmの中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0158】中間転写体75は感光体71に対して並行に軸受けさせて感光体71の下面部に接触させて配設しており、感光体71と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0159】感光体71の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体71と中間転写体75とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体75に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体75の外面对して順次に中間転写されていく。

【0160】必要により、着脱自在なクリーニング手段80により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体75の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段80は、中間転写体表面から離される。

【0161】中間転写体75に対して並行に軸受けさせて中間転写体75の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段77は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体75と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段77は直接中間転写体75と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体75と転写手段77との間に接触するように配置されても良い。

【0162】転写ローラの場合、中心の芯金77bとその外周を形成した導電性弾性層77aとを基本構成とするものである。

【0163】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固

有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0164】中間転写体及び転写ローラの硬度は、JISK-K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10～40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41～80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0165】転写手段77は中間転写体75と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材6は中間転写体5と転写手段77との間に搬送されると同時に、転写手段77にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体75上のトナー像が転写材76の表面側に転写される。

【0166】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が5～500g/cmで、直流電圧が±0.2～±10kVである。

【0167】例えば、転写ローラの導電性弾性層77bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレン-ジエン系三元共重合体(E-PDM)等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金77aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2～±10kVが好ましい。

【0168】次いで転写材76は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器81へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0169】後述する実施例における定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、クリーニング性、三環境下のトナーの帯電量、画像濃度変化及び画質劣化の評価方法を、以下に説明する。

【0170】1) 定着性、耐オフセット性についてトナーの未定着画像は、市販の複写機によって作成する。

【0171】トナーが、黒トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラ外部定着器によって、定着性及び耐オフセット性の評価をする。

【0172】さらに、モノカラートナー又はフルカラー用トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラ外部定着器、又は、キヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500の定着器を用い、若干のオイルを均一に定着ローラに塗布(例えば0.02g/A4サイズ)し、定着性、耐オフセット性の評価をし、かつ、透明性評価のための定着画像を得る。

【0173】この時のローラ材質としては、上部ローラ、下部ローラ共にフッ素系樹脂又はゴムの表面層を有するものを使用する。

【0174】熱ローラ外部定着機として、ローラ直径が約60mmの上部ローラ及び下部ローラを有するものを使用し、定着条件としては、転写材がSK紙(日本製紙社製)の場合にはニップ6.5mm、プロセススピード105mm/secとし、80℃～230℃の温度範囲内で5℃おきに温調をかけて行う。

【0175】転写材が例えばOHPシート(商品名CG3300, 3M社製)の場合には、ニップ6.5mm、プロセススピード25mm/secとし、温度150℃で定着をおこなう。

【0176】定着性は、定着画像(低温オフセットした画像も含む。)を50g/cm²の荷重をかけシルボン紙[Lenz Cleaning Paper "das per (R)" (Ozu Paper Co. Ltd)]で10回擦り、擦り前後の濃度低下率が10%未満になる温度を定着開始点とする。

【0177】耐オフセット性は、目視でオフセットのなくなる温度を低温オフセット始点とし、温度を上げ、オフセットのでない最高温度を高温オフセット終点とする。

【0178】2) 耐ブロッキング性について耐ブロッキング性はトナーを5g採取し、50ccのポリエチレン製カップ中へ入れた後、40, 45, 50℃に保温してある乾燥室に2日間放置した後、トナーが凝集しているか否かを目視により確認した。凝集していなければ「○」とし、していれば「×」と表すこととする。

【0179】3) クリーニング性、画質について外添剤を適量外添し、トナーを調製し、次いで現像剤を調製した後、22℃/60%の環境下(これ以降、常湿/常湿下と称す。)において、市販の複写機キヤノン製フルカラー複写機CLC-500を用い、5万枚耐久試験を行い、クリーニング性と画質を目視にて評価する。

【0180】クリーニング性は、クリーニング不良が若干でも発生した時点の耐久枚数を表示する。画質は、ボソ抜け(ベタ部定着画像にて、所々トナー乗り量が少なく白く抜けたようになる現象をいう。)が若干でも発生した時点の耐久枚数を表示する。

【0181】4) 三環境の帯電量について各環境の帯電量は以下の環境条件下にトナー及びキャリ

アを一昼夜放置した後、以下の方法により測定した。

【0182】高温／高湿（30℃／80％）、常温／常湿（22℃／60％）、低温／低湿（15℃／10％）の各環境下でブローオフ法に基づき、次の要領で帯電量を測定した。

【0183】図10はトナー又は外添剤のトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。測定サンプルがトナーの場合を説明する。底に500メッシュのスクリーン103のある金属製の測定容器102に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1：19の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、5～10分間手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ104をする。こ*

$$\text{トナー（又は外添剤）の摩擦帯電量（mC/kg）} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0185】5）画像濃度について

画像濃度は、マクベス社製のマクベス濃度計にて5回平均し測定し、耐久前と後で、ベタ部（画像濃度＝1.

5）画像濃度の変化値を表す。

【0186】

【実施例】以下実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

【0187】実施例1

本実施例に用いるシアントナー粒子を、次の如くして調※

スチレン単量体	160重量部
n-ブチルアクリレート単量体	40重量部
シアン着色剤（C. I. ピグメントブルー15：3）	14重量部
極性樹脂	10重量部
〔飽和ポリエステル（テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA、酸価15、ピーク分子量6000）〕	
負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸金属化合物）	2重量部
離型剤〔エステルワックス〕	40重量部
（融点59℃、ビッカース硬度1.5）	

【0188】上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2，2'-アゾビス

（2，4-ジメチルバレロニトリル）10重量部を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し、回転数12000rpmを維持しつつ15分間造粒した。

その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を80℃に昇温させ50rpmで重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。更に洗浄し乾燥を行い、重量平均径が6μmであり、個数分布における変動係数が27％であり、SF-1が104であり、SF-2が108の電気絶縁性のシアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子の断面写真の模式図を図9に示す。離型剤であるエステルワックスが結着樹脂である外殻樹脂（Mw7万、Mn2万）で覆われた構造を示していた。

*のときの測定容器102全体の重量を秤りW₁（g）とする。次に、吸引機101（測定容器102と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口107から吸引し風量調節弁106を調整して真空計105の圧力を250mmAqとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計109の電位をV（ボルト）とする。ここで1008はコンデンサーであり容量をC（μF）とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤りW₂（g）とする。このトナーの摩擦帯電量（mC/kg）は下式の如く計算される。

【0184】

【数6】

$$\text{トナー（又は外添剤）の摩擦帯電量（mC/kg）} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

※製した。高速攪拌装置TK-ホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中にイオン交換水710重量部と0.1モル／リットルNa₃PO₄水溶液450重量部を添加し回転数を12000rpmに調整し、65℃に加温せしめた。ここに1.0モル／リットルCaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤Ca₃（PO₄）₂を含む水系分散媒体を調製した。一方、分散質系は、

160重量部
40重量部
14重量部
10重量部
2重量部
40重量部

【0189】得られたシアントナー粒子100重量部と、表1に示す疎水化された無機微粉末（a-1）1.2重量部と、表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物微粉末（A）0.8重量部とを混合してシアントナーを調製した。

【0190】得られたシアントナー6重量部と、平均粒径50μmの樹脂コート磁性フェライトキャリア94重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製した。調製した二成分系現像剤を市販の定着機のシリコンオイルの塗布量を0.02g/A4サイズとしたフルカラー複写機（CLC-500：キヤノン社製）改造機に導入し、逐次シアントナーを補給して単色モードの画出し試験を行った。評価結果を表4に示す。

【0191】実施例1のシアントナーは、転写性に優れ、クリーニングブレードによるクリーニングも円滑に行われ、OPC感光体表面にフィルミングの発生もみら

れなかった。さらに、5万枚の多数枚耐久試験後に、現像スリーブ上のシアントナーを採取し、電子顕微鏡により各シアントナー粒子表面を観察したところ、疎水性酸化チタン微粒子の無機微粉末(a-1)と疎水性シリカ微粉末のケイ素化合物微粉末(A)がトナー粒子表面に存在しており、劣化したトナー粒子は見い出されなかった。

【0192】比較例1

実施例1と同様にして調製したシアントナー粒子に、表1に示す疎水化された無機微粉末(a-1)と表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物(C)とを混合してシアントナーを調製した。得られたシアントナーを使用して実施例1と同様にして磁気ブラシ用二成分系現像剤を調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0193】比較例1のシアントナーは、実施例1のシアントナーと比較して転写性に劣り、OPC感光体表面にフィルミングが発生した。さらに、多数枚耐久試験後に、現像スリーブ上のシアントナーを採取し、電子顕微鏡により各シアントナー粒子表面を観察したところ、トナー粒子表面の外添剤の量が少ないトナー粒子が多数見い出された。

【0194】比較例2

外添剤として表1に示す疎水化された無機微粉末(b-1)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0195】比較例3

外添剤として表1に示す疎水化された無機微粉末(b-1)と、表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物微粉末(C)とを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0196】比較例4

外添剤として表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物微粉末(D)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0197】比較例5

外添剤として疎水化された無機微粉末(a-1)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0198】比較例6

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(A)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0199】比較例7

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(B)の

みを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0200】比較例8

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(C)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0201】比較例9

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(D)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0202】比較例10

外添剤として疎水化された無機微粉末(b-2)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0203】比較例11

外添剤として疎水化された無機微粉末(b-3)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0204】比較例12

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(H)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0205】比較例13

外添剤として疎水化されたケイ素化合物微粉末(I)のみを使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0206】実施例2

疎水化された無機微粉末(a-1)と、表2及び3に示す疎水化されたケイ素化合物微粉末(B)を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0207】実施例3

疎水化された無機微粉末(a-2)と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(E)を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0208】実施例4

疎水化された無機微粉末(a-3)と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(F)を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0209】実施例5

疎水化された無機微粉末(a-4)と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(G)を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーを調製し、実施例1と同様に*

*で評価結果を行った。評価結果を表4に示す。

【0210】

【表1】

疎水化された無機微粉末	母体	平均粒径(nm)	疎水化剤	疎水化剤の使用量(注1)	疎水化度(%)	摩擦帯電量(mC/kg)	BET比表面積(m ² /g)
a-1	酸化チタン	51	ブチルトリメトキシシラン	18	68	-1.5	105
a-2	アルミナ	47	ブチルトリメトキシシラン	19	63	1.7	103
a-3	アルミナ	43	イソブチルトリメトキシシラン	21	59	2.0	102
a-4	アルミナ	21	イソブチルトリメトキシシラン	17	66	1.7	98
b-1	酸化チタン	49	ブチルトリメトキシシラン	0.5	5	-1.8	110
b-2	アルミナ	44	イソブチルトリメトキシシラン	60	85	2.1	107
b-3	アルミナ	28	ブチルトリメトキシシラン	12	57	0.8	97

(注1) 母体100重量部に対する量(重量部)

【0211】

※ ※ 【表2】

疎水化されたケイ素化合物微粉末	母体	平均粒径(nm)	疎水化剤	疎水化剤の使用量(注2)	疎水化度(%)	摩擦帯電量(mC/kg)	BET比表面積(m ² /g)	粒度分布		
								粒径5~30nmの粒子の含有量(個数%)	粒径30~60nmの粒子の含有量(個数%)	粒径60nm以上の粒子の含有量(個数%)
(A)	シリカ	40	ヘキサメチルジシラン	7	68	-170	60	28	60.5	11.5
(B)	シリカ	53	ヘキサメチルジシラン	6	65	-160	50	19	42	39
(C)比較例	シリカ	16	ジメチルジクロロシラン	11	28	-200	130	100	0	0
(D)比較例	シリカ	12	ジメチルジクロロシラン	17	23	-210	200	100	0	0
(E)	シリカ	15	ジメチルジクロロシラン	13	58	-165	165	45	50	5
(F)	シリカ	11	ジメチルジクロロシラン	12	63	-180	180	65	30	5
(G)	シリカ	43	ジメチルジクロロシラン+シリコーンオイル処理	5+10	65	-185	42	25	61	14
(H)比較例	チタン酸ストロンチウム	41	ヘキサメチルジシラン	6	59	-175	70	24	30	46
(I)比較例	チタン酸ストロンチウム	500	ヘキサメチルジシラン	3	52	-165	50	0	1	99

(注2) 母体100重量部に対する量(重量部)

【0212】

【表3】

	微粉体(A)	微粉体(B)	微粉体(C) (比較例)	微粉体(D) (比較例)
粒径 (nm)	個数%	個数%	個数%	個数%
5.00～20.00	6.0	7.5	89.0	99.5
20.00～30.00	22.0	11.5	11.0	0.5
30.00～40.00	29.5	14.5	0	0
40.00～50.00	19.0	14.0	0	0
50.00～60.00	12.0	13.5	0	0
60.00～70.00	6.5	13.0	0	0
70.00～80.00	2.7	11.0	0	0
80.00～90.00	0.5	9.0	0	0
90.00～100.00	1.0	4.0	0	0
100.00～110.00	0.5	1.0	0	0
110.00～120.00	0.2	0.7	0	0
120.00以上	0.1	0.3	0	0

【0213】

【表4】

	画像濃度		転写効率		外-コン不良の発生		耐久後の外添剤の 粒子表面への埋没	定着開始点 (°C)	耐熱性		耐加圧性	摩擦係数 (μC/kg)		
	初期	耐久後	初期 (%)	耐久後 (%)	初期	耐久後			低温始点 (°C)	高温終点 (°C)		L/L	N/N	H/H
実施例1	1.51	1.50	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-28	-27
実施例2	1.51	1.47	97	94	なし	なし	なし	130	125	220	○	-32	-28	-28
実施例3	1.51	1.49	97	94	なし	なし	なし	130	125	220	○	-31	-28	-27
実施例4	1.51	1.48	97	93	なし	なし	なし	130	125	220	○	-33	-30	-28
実施例5	1.51	1.50	98	96	なし	なし	なし	130	125	220	○	-34	-31	-26
比較例1	1.51	1.41	98	90	なし	30000	あり	130	125	220	○	-42	-38	-25
比較例2	1.51	1.39	98	87	なし	25000	あり	130	125	220	○	-43	-35	-27
比較例3	1.51	1.35	98	85	なし	20000	あり	130	125	220	○	-45	-33	-28
比較例4	1.51	1.37	98	86	なし	20000	あり	130	125	220	○	-45	-33	-25
比較例5	1.48	1.24	94	75	あり	-	あり	130	125	220	○	-43	-36	-23
比較例6	1.23	1.20	80	65	なし	15000	あり	130	125	220	○	-43	-38	-23
比較例7	1.21	1.18	78	61	なし	15000	あり	130	125	220	○	-46	-39	-23
比較例8	1.35	1.27	83	72	なし	15000	あり	130	125	220	○	-45	-39	-20
比較例9	1.38	1.25	86	74	なし	15000	あり	130	125	220	○	-43	-39	-19
比較例10	1.45	1.26	94	78	あり	-	あり	130	125	220	○	-47	-34	-20
比較例11	1.45	1.28	94	77	あり	-	あり	130	125	220	○	-47	-33	-19
比較例12	1.28	1.21	73	63	なし	7000	あり	130	125	220	○	-46	-38	-18
比較例13	1.26	1.18	76	55	なし	5000	あり	130	125	220	○	-45	-39	-15

【0214】実施例6

スチレン-*n*-ブチルアクリレート共重合体 200重量部
 (Mw 7万, Mn 2万)
 シアン着色剤 (C. I. ピグメントブルー15:3) 14重量部
 極性樹脂 10重量部
 [飽和ポリエステル (テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェ
 ノールA, 酸価15, ピーク分子量6000)]
 負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物) 2重量部
 離型剤 [エステルワックス] 10重量部
 (融点59℃, ビッカース硬度1.5)

【0215】上記組成物をエクストルーダーを用い十分
 溶融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗粉
 砕物をジェット流を用いて衝突板に衝突させて微粉碎
 し、更にコアンダ効果を用いた気流分級機で微粉碎物を
 分級し、重量平均粒径が8.5μmであり個数変動係数
 が3.7%であり、SF-1が152であり、SF-2が

145の不定形シアントナー粒子を得た。

【0216】得られたシアントナー粒子と、疎水化され
 た無機微粉末(a-1)と、疎水化されたケイ素化合物
 微粉末(A)とを混合してシアントナーを調製し、実施
 例1と同様にして評価試験をおこなった。評価結果を表

【0217】実施例7

実施例6と同様にして調製したシアントナー粒子と市販のリン酸カルシウム微粉末とをヘンシェルミキサーで混合後、得られた混合粉体を水が入っている容器へ投入し、更にホモミキサーを用い水中に分散させ水温を徐々に昇温させ温度80℃で3時間加熱処理せしめた。その後希塩酸を容器に添加し、シアントナー粒子表面のリン酸カルシウムを十分溶解した。シアントナーを濾別後に洗浄、乾燥せしめ、次いで400メッシュの篩を通して凝集物を除いて球形化されたシアントナー粒子を得た。得られたシアントナーは、電子顕微鏡観察で球形形状を示し、且つ形状係数SF-1は1.09であり、SF-2は1.20であり、電気的に絶縁性であったシアントナーの重量平均径は7.7μmで、個数変動係数は28%であった。

*

	重量平均粒径(μm)	個数分布における変動係数(%)	SF-1	SF-2	外殻樹脂		体積抵抗率(Ω・cm)
					Mw	Mn	
シアントナー粒子(実施例1)	6	27	104	108	7万	2万	10 ¹⁴ 以上
イエローナー粒子	6	27	104	108	7万	2万	10 ¹⁴ 以上
マゼンタナー粒子	6	27	104	108	7万	2万	10 ¹⁴ 以上
ブラックナー粒子	7	27	104	108	7万	2万	10 ¹⁴ 以上

【0221】得られた各色トナー粒子と、疎水化された無機微粉末(a-1) 1.2重量部と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(A) 0.8重量部とを混合して各色トナーを調製した。得られた各色トナー6重量部と、平均粒径50μmの樹脂コート磁性フェライトキャリア94重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製した。

【0222】調製した各色二成分系現像剤を、市販の定着機のシリコンオイルの塗布量を0.02g/A4サイズとしたフルカラー複写機(CLC-500:キヤノン社製)改造機中のそれぞれの現像器に導入し、逐次各色トナーを補給してフルカラーモードの画出し試験を行った。各色トナーともに高転写率であり、良好なフルカラー複写画像が得られた。多数枚耐久試験においても、クリーニング不良が発生することなく、良好なフルカラー複写画像が得られた。単色モードで画出し試験を行ったイエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーの評価結果を表6に示す。

【0223】実施例9

実施例1及び実施例8と同様にして調製した各色トナーを、実施例8と同様にして各色対応の二成分系現像剤を調製し、調製した各色の二成分系現像剤を、それぞれ図7に示す現像器74-1、74-2、74-3及び74-4に導入し、磁気ブラシ現像法により後述の画像形成

*【0218】得られたシアントナー粒子と、疎水化された無機微粉末(a-1)と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(A)とを混合してシアントナーを調製し、実施例1と同様にして評価試験をおこなった。評価結果を表6に示す。

【0219】実施例8

着色剤をC. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントレッド202、グラフトカーボンブラックに変えた以外は実施例1と同様の方法で電気絶縁性イエロートナー粒子、電気絶縁性マゼンタトナー粒子及び電気絶縁性ブラックトナー粒子を得た。各色トナー粒子の物性を下記表5に示す。

【0220】

【表5】

条件で各色トナーのトナー像を形成した。各色のトナー像のトナーは、-15~-18mC/kgの摩擦電荷量を有していた。感光体71上から各色トナー像を逐次中間転写体75へ転写し、中間転写体75上の4色のトナー像を秤量199g/m²の転写材(普通紙)へ転写し、転写材上の4色のトナー像を加熱加圧定着手段81により熱定着を行った。

【0224】中間転写体75から転写材へトナー像が転写された後、逐次クリーニング手段80によって中間転写体75上をクリーニングした。

【0225】この時の感光体71から中間転写体75への各色トナーの転写効率は97%~99%であり、中間転写体75から転写材76への転写効率は99%となり、総合的に96%~98%と高い転写効率を示した。

【0226】混色性に優れ、且つ中抜けのない高画質の画が得られた。更に両面画像を形成させたが、転写材の表裏面共にオフセットの発生が認められなかった。5万枚の耐久試験も行なったが、初期と耐久後の画像濃度に変化はなく、各部材へのトナー融着も発生が認められなかった。

【0227】本実施例に用いた画像形成装置の断面図を図7に示す。感光体71は、基材71a上に有機光導電体を有する感光層71bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラ72(導電性弾性層72

a、芯金72b)により感光体71上に約-600Vの表面電位に帯電させた。露光73は、ポロゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電荷像が形成される。複数の現像器74-1、74-2、74-3、74-4を用いイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーまたは、ブラックトナーを感光体71上に反転現像方法を用いトナー像を得た。該トナー像は、一色毎に中間転写体75（弾性層75a、支持体としての芯金75b）上に転写され中間転写体75上に四色の色重ね頭色像が形成される。感光体71上の転写残トナーはクリーナー部材78により、残トナー容器79中に回収した。

【0228】中間転写体75は、パイプ状の芯金75b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジエンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層75bをコーティングした。該コート層75bの硬度は、JIS K-6301に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体71から中間転写体75への転写に必要な転写電流は約5 μA であり、これは電源より+500Vを芯金75b上に付与することを得られた。

【0229】直径20mmの転写ローラ77は、直径1*

スチレン	160重量部
n-ブチルアクリレート	40重量部
疎水化された磁性酸化鉄	95重量部
平均粒径=0.25 μm	
10Kエルステッド下で	
飽和磁化=65 emu/g	
残留磁化=12 emu/g	
保磁力=115 エルステッド	
スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸メチル	11重量部
モノマー重量比=85:5:10	
重量平均分子量=約57000	
ジビニルベンゼン	3重量部
ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	3重量部
低分子量ポリプロピレンワックス (m. p=70℃)	15重量部

【0234】上記処方60℃に加温し、TK式ホモミキサーを用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)9重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0235】一方、イオン交換水650重量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液510重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液75重量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂を含む水系媒体を調製した。

【0236】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモ

*0mmの芯金77b上にカーボンの導電性付与部材をエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体（EPDM）の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層77aを有し、弾性層77aの体積固有抵抗値は $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ で、JIS K-6301基準の硬度は35度の値を示すものを用いた。転写ローラには電圧を印加して15 μA の転写電流を流した。

【0230】単色モードで画出し試験を行った各色トナーの評価結果を表6に示す。

【0231】比較例14

外添剤として、疎水化された無機微粉末(a-1)と、疎水化されたケイ素化合物微粉末(C)とを用いること以外は、実施例9と同様にして各色トナーを調製し、実施例9と同様にして評価試験をおこなった。評価結果を表6に示す。

【0232】比較例15

外添剤として、疎水化された無機微粉末(a-1)のみを使用する以外は実施例9と同様にして各色トナーを調製し実施例9と同様にして評価試験をおこなった。評価結果を表6に示す。

【0233】実施例10

ミキサーにて10000rpmで25分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、磁性トナーを得た。

【0237】得られた磁性トナー粒子は、重量平均粒径が6.5 μm であり、変動係数が25であり、SF-1が105であり、SF-2が109であった。

【0238】磁性トナー粒子100重量部と、疎水化された無機微粉末(a-1)1.1重量部と、疎水化されたケイ素化合物微粉末0.7重量部とを混合して磁性トナーを調製した。

【0239】市販の電子写真複写機(NP-8582:キヤノン社製)改造機を用いて耐久5万枚の画出しを行い、定着性、耐オフセット性、クリーニング性、トナー*

*帯電量、画像濃度変化、画質変化を評価した。

【0240】

【表6】

	画像濃度		転写効率		クリーニング不良の発生		耐久後の外添剤の付着粒子表面の埋没	定着開始点(°C)	耐オフセット性		耐加圧性	摩擦帯電量(mC/kg)		
	初期	耐久後	初期(%)	耐久後(%)	初期	耐久後			低温始点(°C)	高温終点(°C)		L/L	N/N	H/H
実施例6	1.50	1.48	93	91	なし	なし	なし	130	130	210	○	-30	-27	-26
実施例7	1.50	1.48	95	93	なし	なし	なし	130	130	210	○	-31	-28	-27
実施例8	1.50	1.49	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-28	-26
	1.50	1.49	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-27	-25
	1.51	1.51	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-28	-25
実施例9	1.50	1.48	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-28	-26
	1.50	1.47	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-29	-26
	1.50	1.48	98	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-31	-29	-25
比較例14	1.50	1.49	97	95	なし	なし	なし	130	125	220	○	-30	-27	-24
	1.51	1.40	89	85	なし	17000	あり	130	125	220	○	-42	-36	-25
	1.50	1.41	88	83	なし	17000	あり	130	125	220	○	-43	-35	-27
比較例15	1.50	1.40	89	81	なし	17000	あり	130	125	220	○	-44	-34	-26
	1.51	1.41	87	81	なし	17000	あり	130	125	220	○	-45	-33	-27
	1.45	1.34	94	78	なし	1000	あり	130	125	220	○	-43	-36	-23
比較例16	1.45	1.34	94	77	なし	1000	あり	130	125	220	○	-42	-37	-21
	1.44	1.34	93	78	なし	1000	あり	130	125	220	○	-41	-38	-24
	1.45	1.34	94	76	なし	1000	あり	130	125	220	○	-42	-33	-22
実施例10	1.49	1.48	97	95	なし	なし	なし	150	145	190	○	-	-	-

【0241】

【発明の効果】本発明は、転写性及びクリーニング性に優れ、さらに、外添剤の劣化の少ない多数枚耐久性に優れている静電荷像現像用トナーを提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】疎水化されているシリカ微粉末(A)の粒度分布を示すグラフである。

【図2】疎水化されているシリカ微粉末(B)の粒度分布を示すグラフである。

【図3】疎水化されているシリカ微粉末(C)の粒度分布を示すグラフである。

【図4】疎水化されているシリカ微粉末(D)の粒度分布を示すグラフである。

【図5】本発明の静電荷像現像用トナーを磁性キャリアと混合して調製した磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を適用し得る画像形成装置の一具体例を示す概略的説明図である。

【図6】フルカラー複写機の一具体例を示す概略的説明図である。

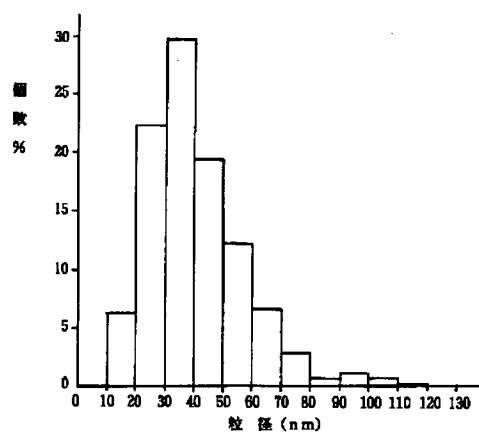
【図7】中間転写体を有する画像形成装置の一具体例を示す概略的説明図である。

【図8】(A)トナーの形状係数SF-1と、(B)トナーの形状係数SF-2を説明するための図である。

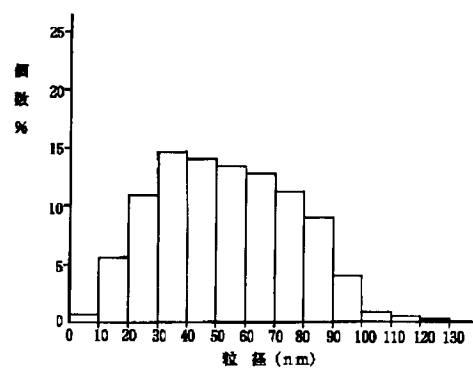
【図9】離型剤を内包化しているトナー粒子の断面の一例を示す図である。

【図10】サンプルの摩擦帯電量を測定するための概略

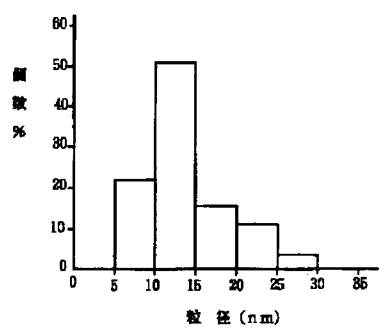
【图 1】



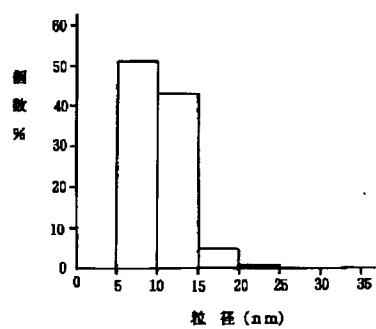
【图2】



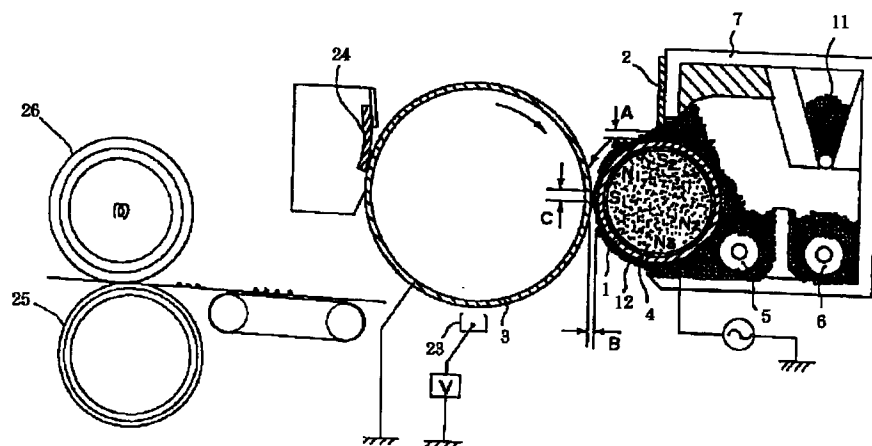
【图 3】



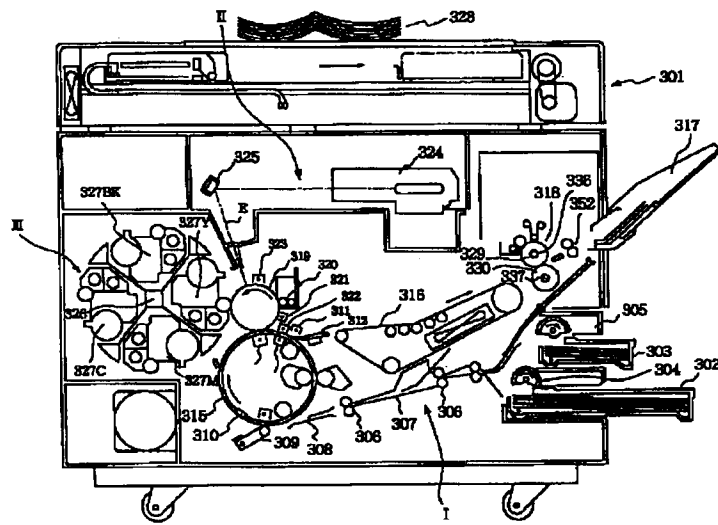
【図 4】



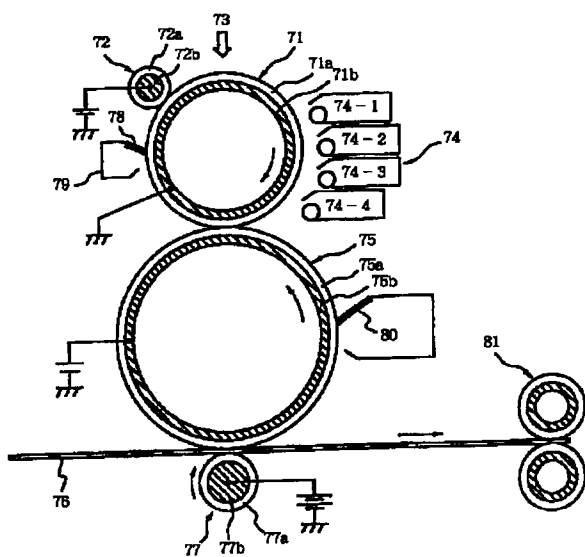
【図5】



【図6】

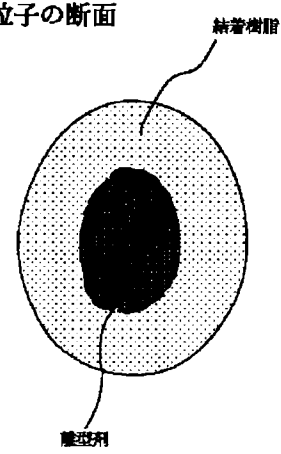


【図7】

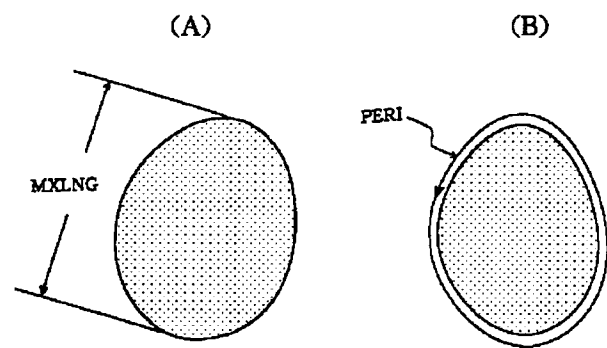


【図9】

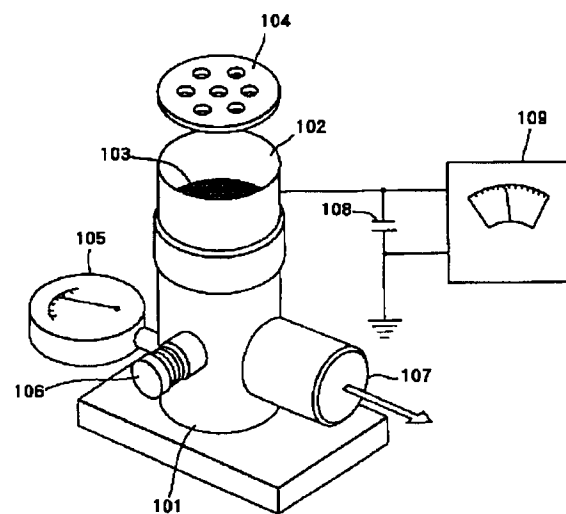
トナー粒子の断面



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
			G 0 3 G 9/08	3 8 4

(72) 発明者 千葉 建彦
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ
ノン株式会社内